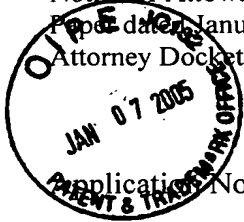


Application No. 10/720,950
Notice of Allowance dated Oct. 5, 2004
Filed date January 5, 2005
Attorney Docket No. 116-032125



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : 10/720,950 Confirmation No. 5273
Applicant : TATSUJI KOBAYASHI ET AL.
Filed : November 24, 2003
Title : ORTHOGONAL ACCELERATION TIME-OF-FLIGHT
MASS SPECTROMETER
Art Unit : 2881
Examiner : Nikita Wells
Customer No. : 28289

Mail Stop ISSUE FEE
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

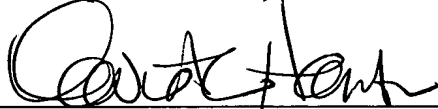
CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Sir:

Attached hereto is a certified copy of Japanese Patent Application No. 2002-339665 which corresponds to the above-identified United States patent application and which was filed in the Japanese Patent Office on November 22, 2002. The priority benefits provided by Section 119 of the Patent Act of 1952 are claimed for the above application.

Respectfully submitted,

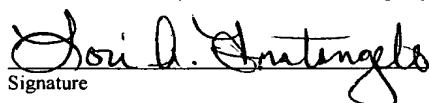
WEBB ZIESENHEIM LOGSDON
ORKIN & HANSON, P.C.

By 

David C. Hanson, Reg. No. 23,024
Attorney for Applicants
700 Koppers Building
436 Seventh Avenue
Pittsburgh, PA 15219-1818
Telephone: 412-471-8815
Facsimile: 412-471-4094
E-Mail: webblaw@webblaw.com

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on January 5, 2005.

Lori A. Fratangelo
(Name of Person Mailing Paper)


Signature

01/05/2005
Date

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2 0 0 2 年 1 1 月 2 2 日

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

出 願 番 号
Application Number:

特 願 2 0 0 2 - 3 3 9 6 6 5

[ST. 10/C]:

[J P 2 0 0 2 - 3 3 9 6 6 5]

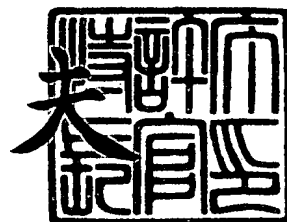
願 人
Applicant(s):

日本電子株式会社

2 0 0 3 年 1 2 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-0212

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01J 49/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都昭島市武蔵野三丁目 1 番 2 号 日本電子株式会社
 内

 【氏名】 小林達次

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都昭島市武蔵野三丁目 1 番 2 号 日本電子株式会社
 内

 【氏名】 森田徹一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都昭島市武蔵野三丁目 1 番 2 号 日本電子株式会社
 内

 【氏名】 長友健治

【特許出願人】

 【識別番号】 000004271

 【氏名又は名称】 日本電子株式会社

 【代表者】 原田 嘉晏

 【電話番号】 042-542-2165

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008280

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 垂直加速型飛行時間型質量分析装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 外部イオン源と、

外部イオン源で発生したイオンを滞在させる空間と、

該空間からイオンをパルス的に加速して取り出すために該空間を挟んで対向配置されるイオン押し出しプレートとグリッドにより構成されるイオン溜と、

イオン溜からグリッドを介して取り出されたイオンを質量分離する飛行時間型分光部と、

質量分離されたイオンを検出するイオン検出器と

を備えた垂直加速型飛行時間型質量分析装置において、

前記イオン押し出しプレートを加熱手段により加熱するようにしたことを特徴とする垂直加速型飛行時間型質量分析装置。

【請求項 2】 前記加熱手段は、外部イオン源とイオン溜の間に設けられるフォーカスレンズ系およびスリットをも含めて加熱することを特徴とする請求項 1 記載の垂直加速型飛行時間型質量分析装置。

【請求項 3】 前記加熱手段は、イオン押し出しプレートのイオンが通るイオン溜側とは反対側に置かれ、その放射熱により間接的に加熱することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の垂直加速型飛行時間型質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、垂直加速型飛行時間型質量分析装置に関し、特に、イオン溜を構成するイオン押し出しプレートやグリッドの帯電によってマススペクトルの分解能が低下するのを、未然に防止することができる垂直加速型飛行時間型質量分析装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

質量分析装置は、試料から生成するイオンを真空中で飛行させ、飛行の過程で

質量の異なるイオンを分離して、スペクトルとして記録する装置である。質量分析装置には、扇形磁場を用いてイオンの質量分散を行なわせる磁場型質量分析装置、四重極電極を用いて質量によるイオンの選別（フィルタリング）を行なわせる四重極質量分析装置（QMS）、質量によるイオンの飛行時間の違いを利用してイオンを分離する飛行時間型質量分析装置（TOFMS；time of flight MS）などが知られている。

【0003】

これらの質量分析装置の内、磁場型質量分析装置とQMSは、連続的にイオンを生成するタイプのイオン源に適合しているのに対し、TOFMSは、パルス状にイオンを生成するタイプのイオン源に適合している。従って、連続型のイオン源をTOFMSに利用しようとするれば、イオン源の利用のしかたに工夫が必要である。垂直加速型飛行時間型質量分析装置（OA-TOFMS；orthogonal acceleration TOFMS）は、連続型のイオン源からパルス状のイオンを射出することができるように工夫されたTOFMSの一例である。

【0004】

図1に、典型的なOA-TOFMSの構成を示す。OA-TOFMSは、電子衝撃（EI）イオン源、化学イオン化（CI）イオン源、電界脱離（FD）イオン源、エレクトロスプレー（ESI）イオン源、高速原子衝撃（FAB）イオン源などの連続型の外部イオン源1と、第1および第2の隔壁および図示しない真空ポンプによって構成される差動排気壁10と、該差動排気壁10の第1の隔壁上に設けられた第1のオリフィス2と、該差動排気壁10内に置かれたリングレンズ3と、該差動排気壁10を構成する第2の隔壁上に設けられた第2のオリフィス4と、イオンガイド5が置かれた中間室11と、集束レンズおよび偏向器から成るレンズ群6、イオン押し出しプレートと加速レンズ（グリッド）から成るランチャー7、イオンを反射するリフレクター8、およびイオン検出器9などのイオン光学系を構成する構成物が置かれた測定室13とを備えている。

【0005】

このような構成において、外部イオン源1において試料から生成したイオンは、まず最初に、第1のオリフィス2を通過して差動排気壁10に導入される。そし

て、差動排気壁 10 内で拡散しようとするイオンは、差動排気壁 10 内のリングレンズ 3 によって集束され、第 2 のオリフィス 4 を通って中間室 11 に導入される。中間室 11 に導入されたイオンは、中間室 11 内で運動エネルギーを落とし、イオンガイド 5 から発生する高周波電界によってイオンビーム径を小さくして、高真空な測定室 13 へと誘導される。中間室 11 と測定室 13 を仕切る隔壁には、第 3 のオリフィス 12 が設けられている。イオンガイド 5 から誘導されてきたイオンは、この第 3 のオリフィス 12 によって、一定の径を持ったイオンビームに整形されて、測定室 13 に導入される。

【0006】

測定室 13 の入口には、集束レンズと偏向器とから成るレンズ群 6 が設置されている。測定室 13 に入ってきたイオンビームは、レンズ群 6 によりビームの拡散や偏向を是正され、ランチャー 7 に導入される。ランチャー 7 内には、イオン押し出しプレートとグリッドが対向配置されて成るイオン溜と、該イオン溜の軸方向に対して直交する方向に並ぶ加速レンズとが設置されている。

【0007】

イオンビームは、最初、図 2 に示すように、イオン押し出しプレート 14 とグリッド 15 および加速レンズ 16 によって挟まれたイオン溜 17 に向けて平行に進入する。イオン溜 17 内を平行に移動する一定の長さを持ったイオンビーム 18 は、イオン押し出しプレート 14 にパルス状の加速電圧を印加することにより、イオンビーム 18 の進入軸方向（Y 軸方向）とは垂直な方向（X 軸方向）にパルス状に加速され、イオンパルス 19 となって、イオン溜 17 と対向する位置に設けられた図示しないリフレクターに向けて飛行を開始する。

【0008】

垂直方向に加速されたイオンは、測定室 13 に導入されたときの Y 軸方向の速度と、それとは垂直な方向にイオン押し出しプレート、グリッド、及び加速レンズによって与えられた X 軸方向の速度とが足し合わされるため、完全な X 軸方向ではなく、わずかに斜めを向いた X 軸方向に飛行し、リフレクター 8 で反射されて、イオン検出器 9 に到達する。

【0009】

イオンの加速の過程では、イオンの質量の大小にかかわらず、同じ電位差がイオンに作用するため、軽いイオンほど速度が速くなり、重いイオンほど速度が遅くなる。その結果、イオンの質量の違いがイオン検出器 8 に到達するまでの到達時間の違いとなって現れ、イオンの質量の違いをイオンの飛行時間の違いとして分離することができる。

【0010】

このようにして、連続型のイオン源 1 から生成したイオンビームを、イオン押し出しプレート、グリッド、及び加速レンズから成るランチャー 7 によってパルス状に加速することにより、連続型のイオン源を、パルス状のイオン源に対して適合性を持つ TOFMS に適用することができる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、通常、OA-TOFMS では、イオンをイオン溜に導入する際のイオンの運動エネルギーが 50 eV 以下と非常に小さく設定されている。従って、磁場型質量分析装置と比較した場合、OA-TOFMS の方が、電極その他の帯電の影響をはるかに受けやすい。その結果、イオン溜を構成する電極その他に帯電がわずかでも発生すると、イオン溜に導入されたイオンビームは、図 3 に示すように、偏向を受けて傾くことになり、OA-TOFMS の分解能や感度に低下をもたらすことになる。このような帯電は、試料イオンの残骸の有機物などが電極の表面などに付着することによって、極めて容易に起こり得る。

【0012】

これを是正するための処置として、従来は、OA-TOFMS のイオン溜の直前の位置に、集束レンズと共に偏向器が設けてあった。あるいはまた、電極その他の帯電の影響を小さくするために、イオン溜に導入されるイオンビームのエネルギーを大きめに取ったりしていた。

【0013】

偏向器を設ければ、確かにイオンビームの偏向を是正することには効果があるが、それは、設けた偏向器よりも手前でイオンビームが偏向している場合に限られる。イオン溜のイオン押し出しプレートや加速レンズ（グリッド）が帯電して

しまったときには、偏向器で偏向を矯正しようとしてもほとんど効果はない。

【0014】

また、イオン溜に導入されるイオンビームのエネルギー（インジェクション・エネルギー）を大きくすることは、偏向器を設けるよりも効果がある。イオン押し出しプレートの帯電電圧よりも相対的に大きいインジェクション・エネルギーのイオンならば、イオン押し出しプレートの帯電によってもほとんど偏向されずに、イオンビームは直進することができる。しかし、装置全体の大きさを制限する要求が出たり、省スペースの要求があることなどを考慮すると、イオン溜に導入されたイオンを、できるだけイオン溜の導入軸に対して直交する方向に加速することが望ましく、そのためには、高いインジェクション・エネルギーに対して、より高い押し出しのための加速電圧をイオン押し出しプレートに印加する必要がある。

【0015】

しかし、いくらインジェクション・エネルギーを上昇させることが効果があると言っても、実用上の限界があるし、また、帯電の影響は必ずしも恒常的なものではなく、装置の汚染度や時間経過などによって変化しがちである。更に、帯電対策として、高圧電源や高圧対応の検出器を採用すれば、それだけコストが高くなるという問題を生じる。

【0016】

本発明の目的は、上述した点に鑑み、イオン溜を構成するイオン押し出しプレートなどに見られる、有機物等の付着から生じる不安定な帯電現象を未然に防止し、マススペクトルの分解能や感度が低下するのを回避することができる O A - T O F M S を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

この目的を達成するため、本発明にかかる O A - T O F M S は、
外部イオン源と、
外部イオン源で発生したイオンを滞在させる空間と、
該空間からイオンをパルス的に加速して取り出すために該空間を挟んで対向配置

されるイオン押し出しプレートとグリッドにより構成されるイオン溜と、イオン溜からグリッドを介して取り出されたイオンを質量分離する飛行時間型分光部と、質量分離されたイオンを検出するイオン検出器とを備えたOA-TOFMSにおいて、前記イオン押し出しプレートを加熱手段により加熱するようにしたことを特徴としている。

【0018】

また、前記加熱手段は、外部イオン源とイオン溜の間に設けられるフォーカスレンズ系およびスリットをも含めて加熱することを特徴としている。

【0019】

また、前記加熱手段は、イオン押し出しプレートのイオンが通るイオン溜側とは反対側に置かれ、その放射熱により間接的に加熱することを特徴としている。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して、本発明の実施の形態を説明する。図4は、本発明にかかるOA-TOFMSの一実施例を表わしたものである。本実施例は、電子衝撃(EI)イオン源、化学イオン化(CI)イオン源、電界脱離(FD)イオン源、エレクトロスプレイ(ESI)イオン源、高速原子衝撃(FAB)イオン源などの連続型の外部イオン源1と、第1および第2の隔壁および図示しない真空ポンプによって構成される差動排気壁10と、該差動排気壁10の第1の隔壁上に設けられた第1のオリフィス2と、該差動排気壁10内に置かれたリングレンズ3と、該差動排気壁10を構成する第2の隔壁上に設けられた第2のオリフィス4と、イオンガイド5が置かれた中間室11と、集束レンズおよび偏向器から成るレンズ群6、イオン押し出しプレートと加速レンズ(グリッド)から成るランチャー7、イオンを反射するリフレクター8、およびイオン検出器9などのイオン光学系を構成する構成物が置かれた測定室13とを備えている。また、ランチャー7内のイオン押し出しプレートには、直流電源20が接続されている。

【0021】

このような構成において、外部イオン源 1 において試料から生成したイオンは、まず最初に、第 1 のオリフィス 2 を通って差動排気壁 10 に導入される。そして、差動排気壁 10 内で拡散しようとするイオンは、差動排気壁 10 内のリングレンズ 3 によって集束され、第 2 のオリフィス 4 を通って中間室 11 に導入される。中間室 11 に導入されたイオンは、中間室 11 内で運動エネルギーを落とし、イオンガイド 5 から発生する高周波電界によってイオンビーム径を小さくして、高真空な測定室 13 へと誘導される。中間室 11 と測定室 13 を仕切る隔壁には、第 3 のオリフィス 12 が設けられている。イオンガイド 5 から誘導されてきたイオンは、この第 3 のオリフィス 12 によって、一定の径を持ったイオンビームに整形されて、測定室 13 に導入される。

【0022】

測定室 13 の入口には、集束レンズと偏向器とから成るレンズ群 6 が設置されている。測定室 13 に入ってきたイオンビームは、レンズ群 6 によりビームの拡散や偏向を是正され、ランチャー 7 に導入される。ランチャー 7 内には、イオン押し出しプレートとグリッドが対向配置されて成るイオン溜と、該イオン溜の軸方向に対して直交する方向に並ぶ加速レンズとが設置されている。また、イオン溜の一方の壁部を構成するイオン押し出しプレートの近傍には、輻射熱でイオン押し出しプレートを加熱するためのヒータ 20 が設けられている。このヒータ 20 を拡大して示すと、図 5 の通りである。

【0023】

図 5 は、イオン押し出しプレートに近接して配置されるヒータの一実施例である。ヒータ 20 は、1 本のタンタル線などの金属線 21 が、金属板 22 の上に、ジグザグの波状に張られることによって構成されている。金属線 21 は、碍子 23 を介して、支柱上に固定ネジ 24 でしっかりと固定されており、金属線 21 と金属板 22 が接触しないようにして、金属板 22 の上方に張られている。この金属線 21 の両端は、電力供給用のリード線となって、図示しない電源に接続されている。

【0024】

このヒータ 20 は、図 6 に示すように、イオン押し出しプレート 14 のイオン

ビーム 18 が通るイオン溜側とは反対側に、ヒータ線 21 がイオン押し出しプレート 14 と直接接触しないように引き離して固定される。また、ヒータ 20 を構成する金属板 22 には、熱電対などで構成された温度センサー 25 が設けられており、ヒータ温度を計測することが可能な構成となっている。ヒータ 20 のリード線は DC 電源 26 に、また、温度センサー 25 のリード線は温度計 27 に、それぞれ接続されている。

【0025】

このヒータ 20 によるイオン押し出しプレートの加熱の方法は次の通りである。まず、ヒータ 20 の DC 電源 26 を ON にすると、タンタル線 21 が電熱線となって発熱する。このタンタル線 21 からの放射熱により、まずイオン押し出しプレート 14、次いでグリッド 15 が、間接的に加熱される。ヒータ 20 は、イオン押し出しプレート 14 からは、空間を介して絶縁されているため、質量分析の測定中などでも、連続的に加熱しながら使用することができる。また、ヒータ 20 は、装置内が大気圧状態のときに使用しても問題がないため、装置排気中に、ヒータ 20 を ON にして、イオン押し出しプレート 14 を加熱し、排気しながら焼き出しを行なうこともできる。ヒータ 20 に 12～14 V 程度の電圧を加えると、ヒータ部分は 200～250℃程度まで加熱される。

【0026】

図 7 は、ヒータ 20 でイオン押し出しプレート 14 を加熱したときと、加熱しなかったときの、OA-TOFMS の分解能の経時変化を比較したものである。図から明らかなように、ヒータ 20 でイオン押し出しプレート 14 を加熱したときは、長時間に渡って、分解能 7000 以上を維持することが可能であったが、ヒータ 20 でイオン押し出しプレート 14 を加熱しなかったときは、測定開始後、わずか 2 時間後には、分解能が 3000 以下にまで低下してしまった。これは、試料イオンの残骸の有機物などがイオン押し出しプレート 14 の表面などに付着することによって帯電が起こり、イオンビームの平行度に歪みを生じた結果、装置の分解能が低下したことを意味し、この分解能の低下は、イオン押し出しプレート 14 を常時加熱することにより、未然に防止できるものであることを示している。

【0027】

以上、本発明の一実施例について説明したが、本発明には、さまざまな変形例が可能である。例えば、図8に示すように、ヒータ20の寸法を横方向に大きくして、イオン押し出しプレート14のみならず、イオン押し出しプレート14の前段に設けられたフォーカスレンズ系28やスリット29も合わせて加熱できるように構成しても良い。また、温度センサー25の信号をヒータ20のDC電源26にフィードバックして、ヒータ電圧をON/OFFすることにより、ヒータ温度を所定の値にコントロールできるように構成しても良い。また、ヒータ源に、タンタル線などの代わりに、ランプを用いることも可能である。

【0028】**【発明の効果】**

以上述べたごとく、本発明のOA-TOFMSによれば、外部イオン源と、外部イオン源で発生したイオンを滞在させる空間と、該空間からイオンをパルス的に加速して取り出すために該空間を挟んで対向配置されるイオン押し出しプレートとグリッドにより構成されるイオン溜と、イオン溜からグリッドを介して取り出されたイオンを質量分離する飛行時間型分光部と、質量分離されたイオンを検出するイオン検出器とを備えたOA-TOFMSにおいて、イオン押し出しプレートを含む所定の構成部材を加熱手段により加熱するようにしたので、イオン溜を構成するイオン押し出しプレートなどが帯電することを未然に防止し、マスペクトルの分解能や感度が低下するのを回避することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の垂直加速型飛行時間型質量分析装置を示す図である。

【図2】 従来の垂直加速型飛行時間型質量分析装置のイオン溜近傍を示す図である。

【図3】 従来の垂直加速型飛行時間型質量分析装置のイオン溜近傍を示す図である。

【図4】 本発明にかかる垂直加速型飛行時間型質量分析装置の一実施例を示す図である。

【図5】 本発明にかかる垂直加速型飛行時間型質量分析装置用ヒータの一実施

例を示す図である。

【図 6】 本発明にかかる垂直加速型飛行時間型質量分析装置のイオン溜近傍の一実施例を示す図である。

【図 7】 本発明にかかる垂直加速型飛行時間型質量分析装置の分解能の経時変化の一例を示す図である。

【図 8】 本発明にかかる垂直加速型飛行時間型質量分析装置のイオン溜近傍の別の実施例を示す図である。

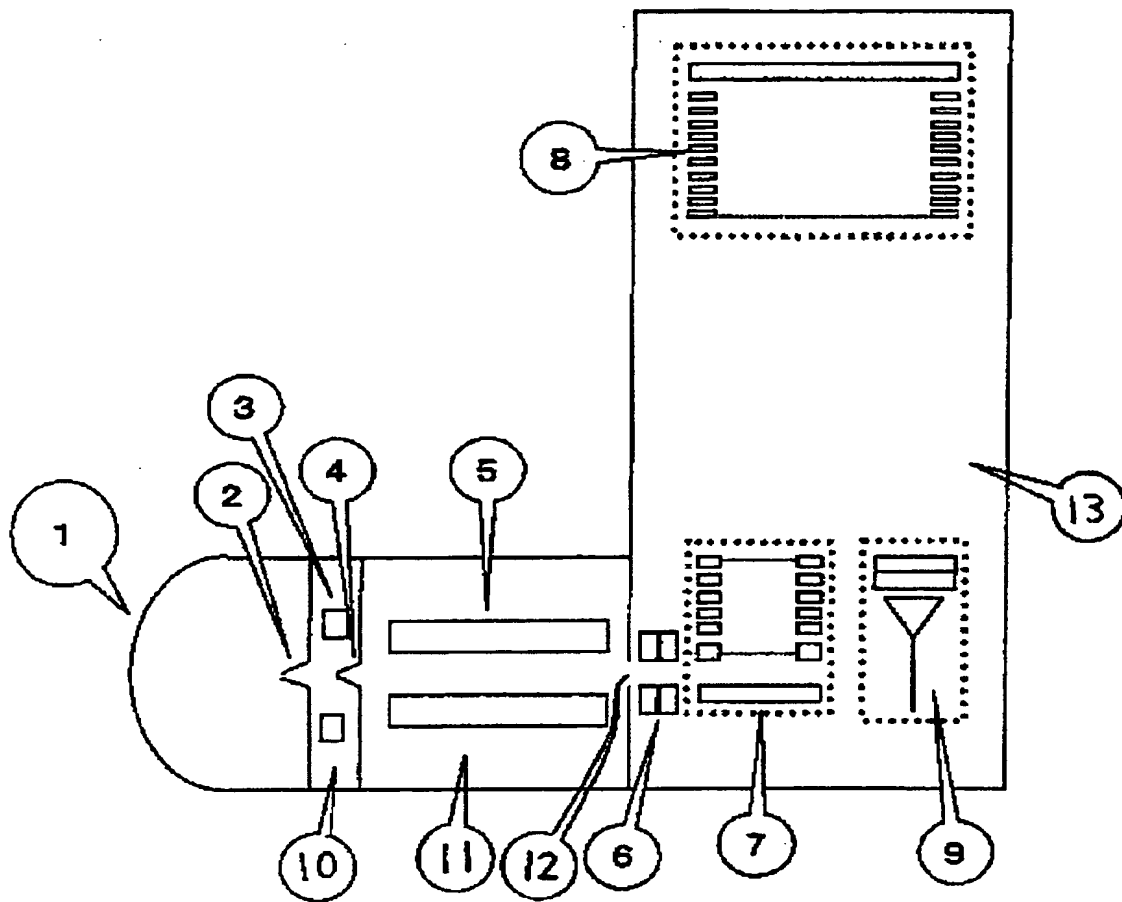
【符号の説明】

1・・・外部イオン源、2・・・第1のオリフィス、3・・・リングレンズ、4・・・第2のオリフィス、5・・・イオンガイド、6・・・レンズ群、7・・・ランチャー、8・・・リフレクター、9・・・イオン検出器、10・・・差動排気壁、11・・・中間室、12・・・第3のオリフィス、13・・・測定室、14・・・イオン押し出しプレート、15・・・グリッド、16・・・加速レンズ、17・・・イオン溜、18・・・イオンビーム、19・・・イオンパルス、20・・・ヒータ、21・・・金属線、22・・・金属板、23・・・碍子、24・・・固定ネジ、25・・・温度センサー、26・・・DC電源、27・・・温度計、28・・・フォーカスレンズ系、29・・・スリット。

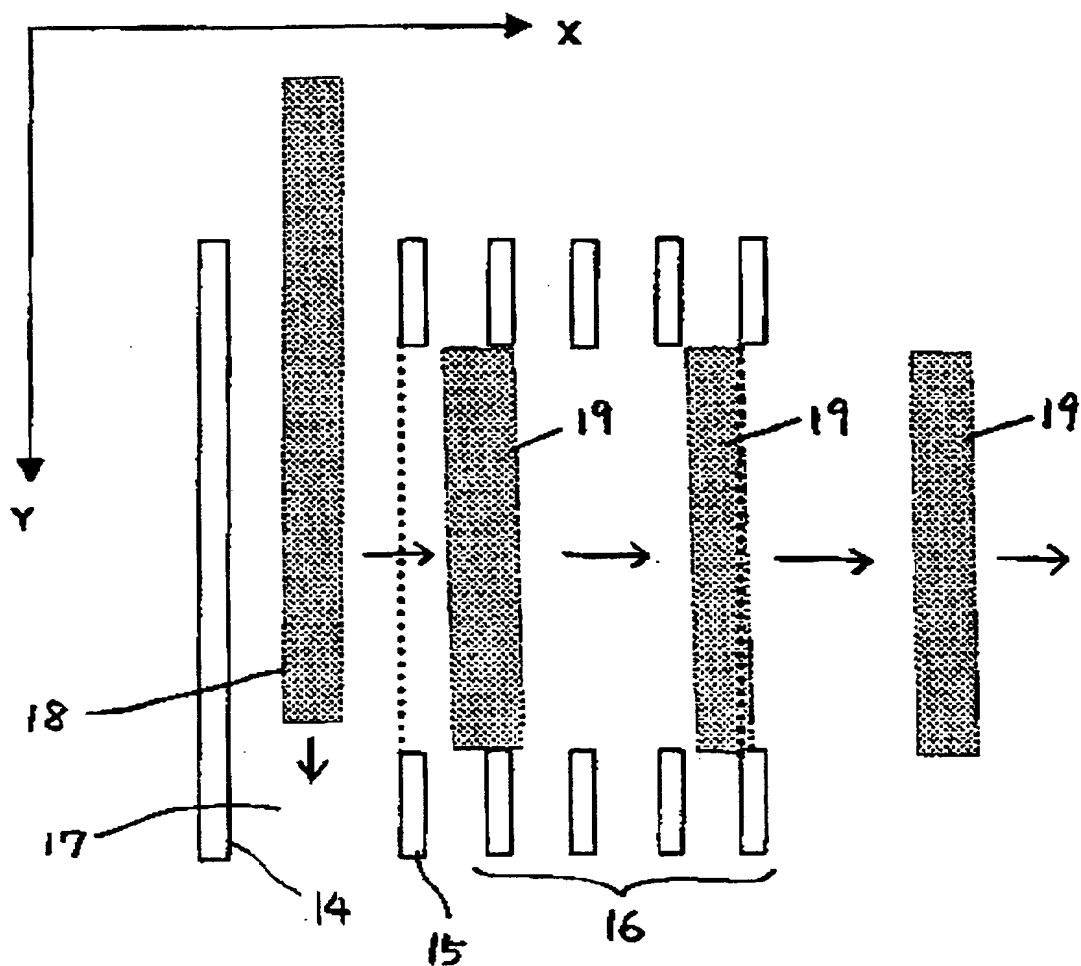
【書類名】

図面

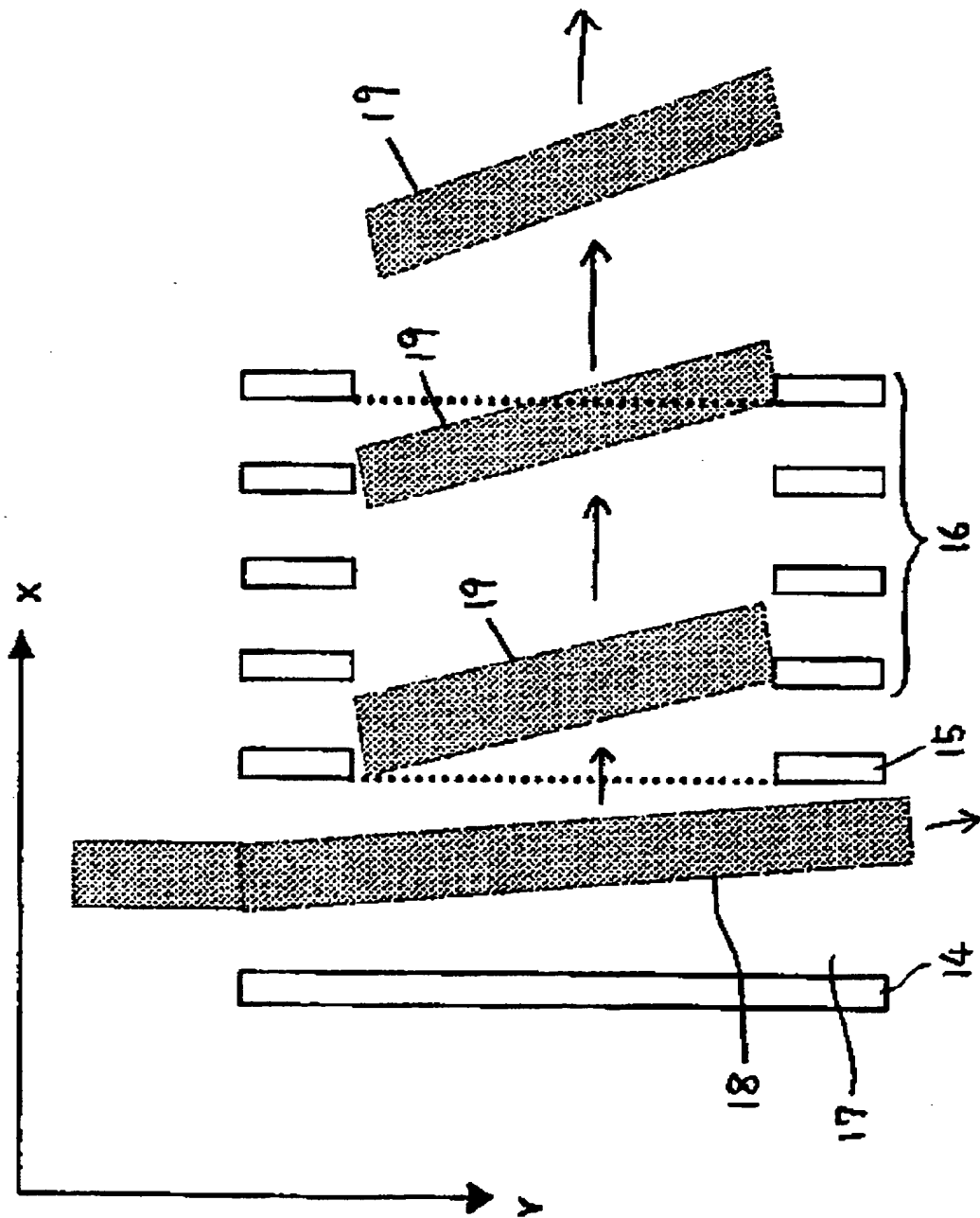
【図 1】



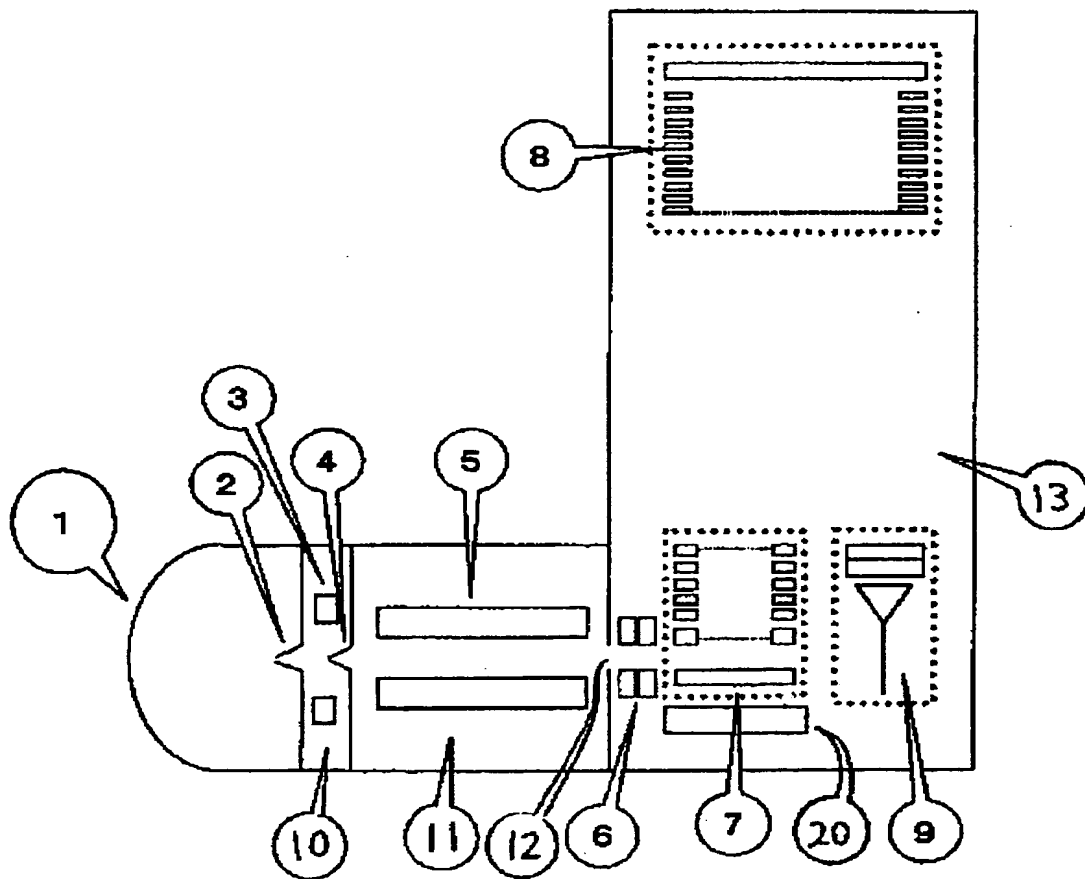
【図 2】



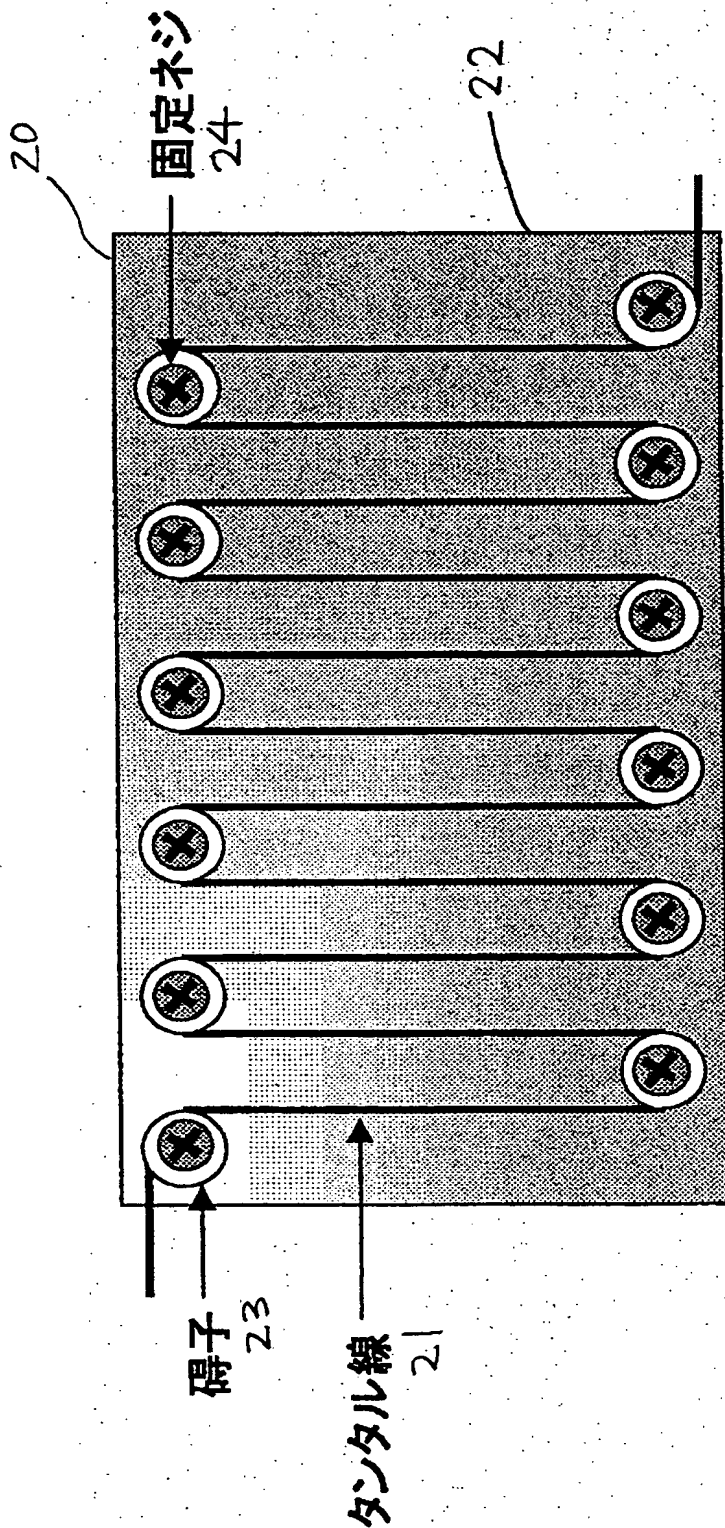
【図 3】



【図 4】



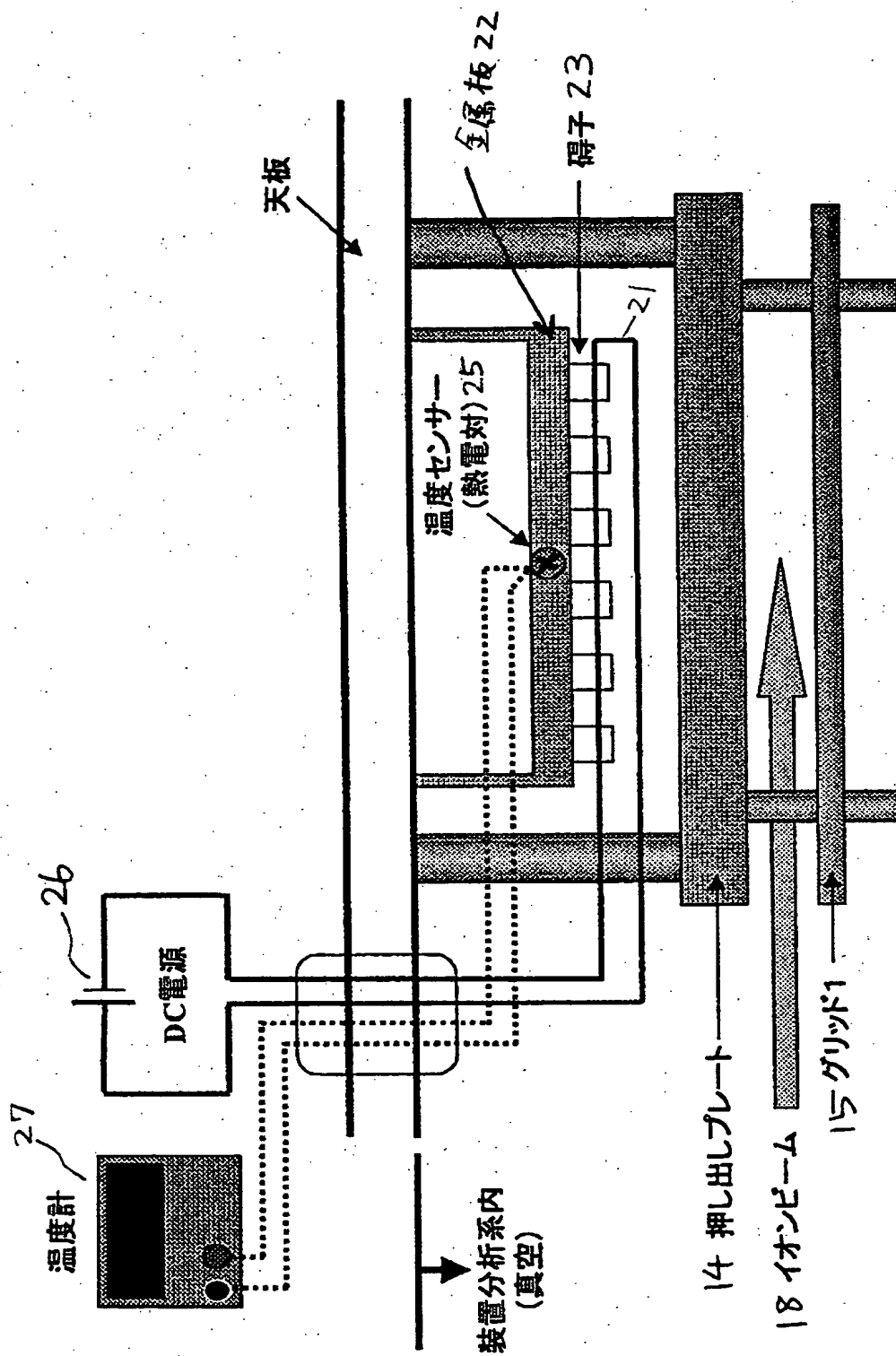
【図 5】



BEST AVAILABLE COPY

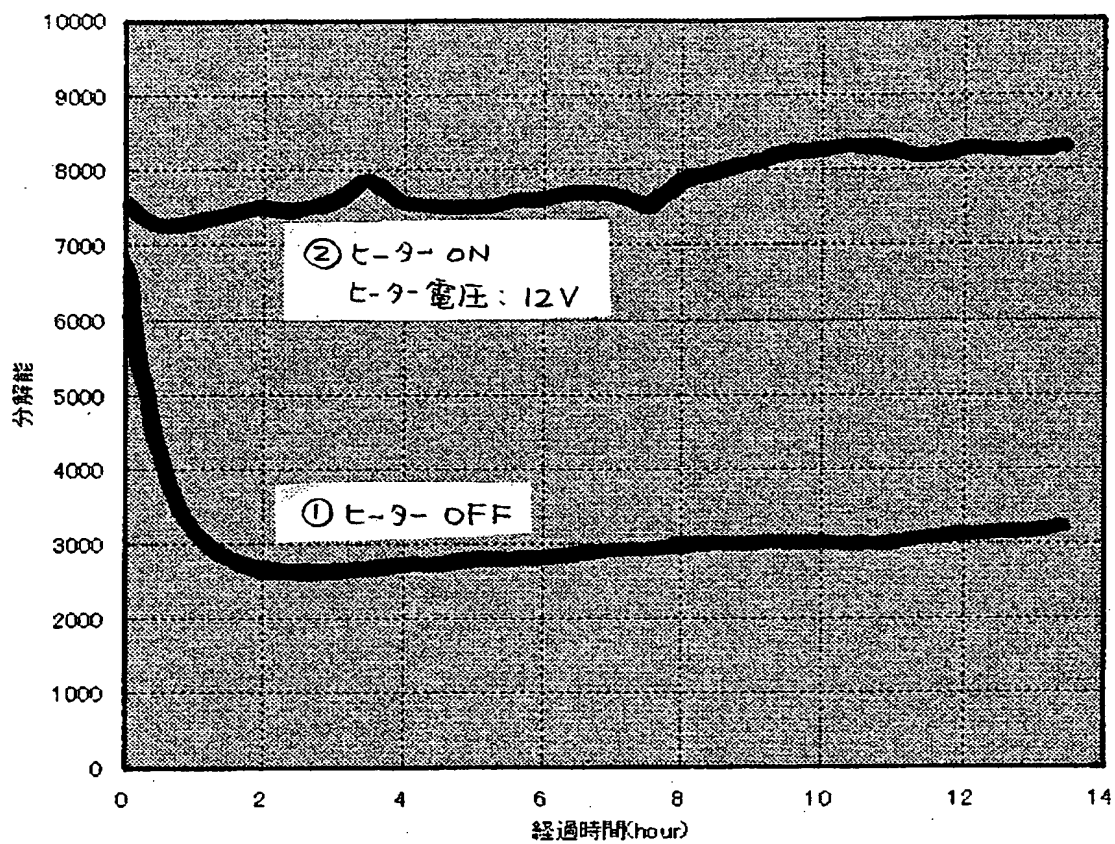
BEST AVAILABLE COPY

【図6】



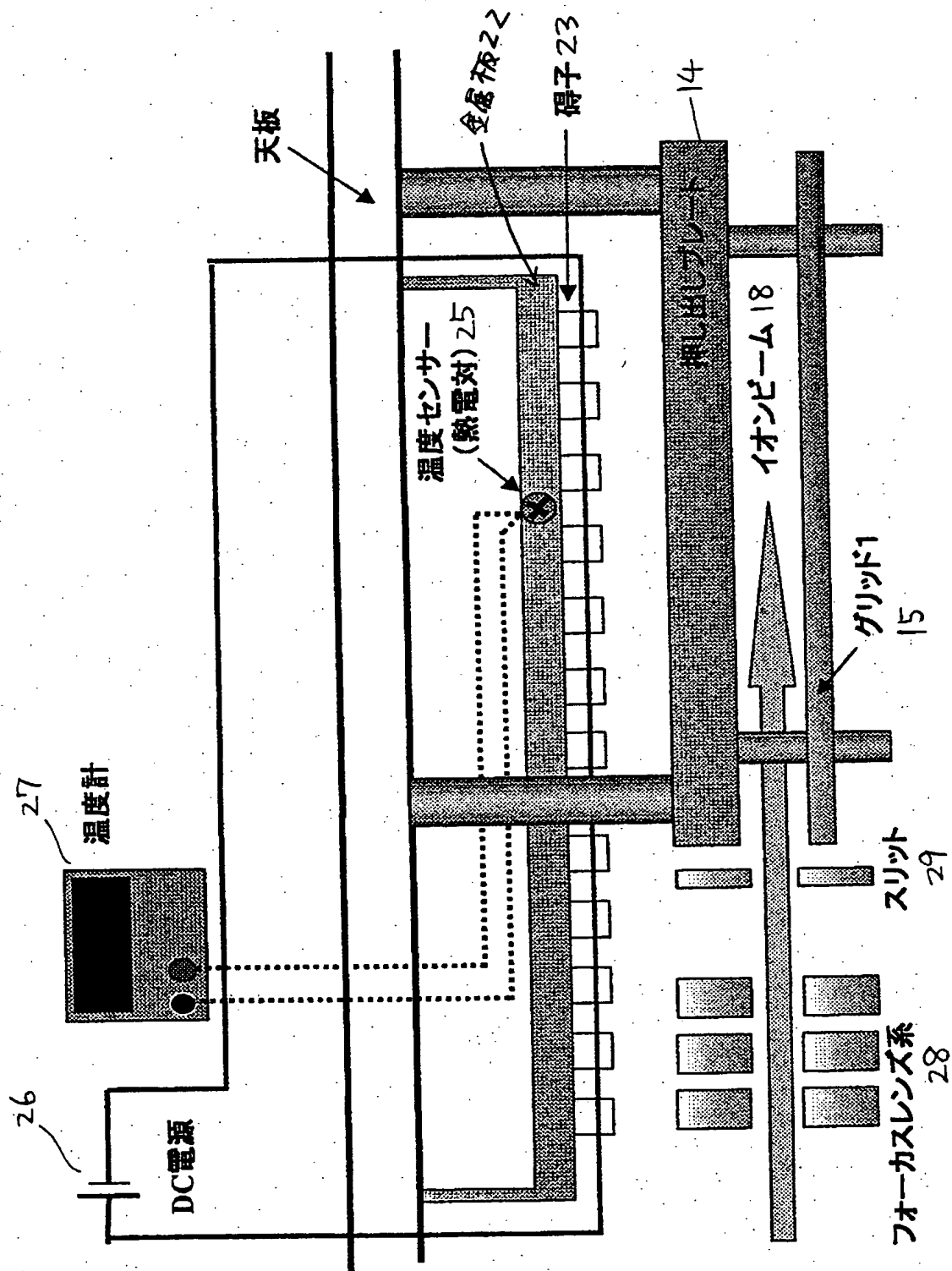
BEST AVAILABLE COPY

【図 7】



NOT AVAILABLE COPY

【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン溜を構成するイオン押し出しプレートなどが帯電することを未然に防止し、マススペクトルの分解能や感度が低下するのを回避することができる O A - T O F M S を提供する。

【解決手段】 外部イオン源と、外部イオン源で発生したイオンを滞在させる空間と、該空間からイオンをパルスの的に加速して取り出すために該空間を挟んで対向配置されるイオン押し出しプレートとグリッドにより構成されるイオン溜と、イオン溜からグリッドを介して取り出されたイオンを質量分離する飛行時間型分光部と、質量分離されたイオンを検出するイオン検出器とを備えた O A - T O F M S において、イオン押し出しプレートを含む所定の構成部材を加熱手段により加熱するようにした。

【選択図】 図 4

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 3 9 6 6 5
受付番号	5 0 2 0 1 7 6 9 1 1 2
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月22日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 3 9 6 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 7 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都昭島市武蔵野 3 丁目 1 番 2 号

氏 名

日本電子株式会社